

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ «ELAN 6000»

А.В.Сапрыгин, В.М.Голик, Т.А.Кисель,
Д.В.Пирогов.

Уральский электрохимический комбинат
(УЭХК),
624130, г. Новоуральск, ул. Дзержинского, 2

Сапрыгин Александр Викторович – начальник ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат технических наук. Область научных интересов: радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа урановых материалов и объектов окружающей среды.

Голик Василий Михайлович – зам. начальника ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината кандидат технических наук. Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, атомная и атомно-абсорбционная спектрометрия и масс-спектрометрия с ИСП урановых материалов и объектов окружающей среды.

Кисель Татьяна Ароновна – руководитель группы спектральных методов анализа ЦЗЛ УЭХК. Область научных интересов: спектральные и химико-спектральные методы определения низких содержаний элементов в урановых материалах и объектах окружающей среды.

Пирогов Дмитрий Владимирович – инженер-спектроскопист УЭХК, аспирант Средне-Уральского научно-исследовательского института технологии машиностроения. Область научных интересов: атомная и атомно-абсорбционная спектрометрия, масс-спектрометрия с ИСП применительно к анализу урановых материалов, объектов окружающей среды и биологических объектов.

В настоящее время в химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ УЭХК используется система контроля природных и сточных вод, основанная на атомно-абсорбционных методиках определения содержания металлов с применением различных типов атомизаторов: пламени, графитовой печи и ртутно-гидридной системы. Перечень определяемых элементов установлен в соответствии с [1]. Сочетание этих методов обеспечивает достаточную чувствительность определения всех примесей, но требует значительного времени для выполнения последовательных измерений [2, 3, 4].

Новые возможности для эффективного элементного анализа природных и очищенных сточных вод появились с развитием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [5 - 10].

Цель настоящей работы - исследование возможности метода прямого масс-спектрометрического (ИСП-МС) определения примесей в природных и очищенных сточных водах.

Экспериментальная часть

Выбор условий измерений. Анализ проб воды выполняли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000». Оптимизировали рабочие параметры прибора (табл. 1). Критерием при выборе условий проведения измерений являлись максимальная чувствительность и минимальное содержание в плазме оксидов и дважды заряженных ионов [11].

Таблица 1.

Рабочие параметры масс-спектрометра «Elan 6000».

Параметр	Значение
Мощность ИСП разряда	1150 ватт
Расход газа в распылителе	0,83 л/мин
Скорость подачи раствора	~ 1.3 мл/мин (24 об/мин перильстатич. насоса)
Система ввода пробы	Поперечно потоковый распылитель (штатный)
Режим работы детектора	Двойной режим
Входные конуса	Никелевые
Режим сканирования	Измерение на пике (Peak hopping)
Число замеров пика	20
Число параллельных замеров	3
Время интегрирования	100 мкс

Таблица 2.

Наблюдаемые изотопы и уравнения коррекции
изобарических наложений.

Элемент	Масса изотопа	Уравнения коррекции
Na	23	
Mg	24	
Al	27	
K	39	
Ca	44	
Cr	52	
Mn	55	
Fe	54	$Fe\ 54 = Fe\ 54 - 0,028226 \times Cr\ 52$
Co	59	
Ni	60	
Cu	63	
Zn	66	
As	75	
Mo	98	$Mo\ 98 = Mo\ 98 - 0,110588 \times Ru\ 101$
Cd	111	
Hg	202	
Pb	208	

В качестве наблюдаемых выбирали изотопы с их максимально возможной долей в природном соотношении и минимальной вероятностью изобарических и молекулярных наложений от макрокомпонентов природной воды. С целью учёта возможных изобарических наложений для ряда элементов вводили соответствующие коррекции (табл. 2).

Исследование матричных влияний. Важным моментом, обеспечивающим правильность анализа при ИСП-МС определении элементов с низким содержанием, является учёт матричных влияний. Основными мешающими компонентами при анализе проб воды могут быть щелочные и щелочноземельные металлы, а также органические вещества. Содержание кальция, натрия, магния в водах с низким солевым составом, как правило, не превышает 50 мг/л [12], однако оно может сказываться на определении микрограммовых количеств других металлов.

Влияние макрокомпонентов оценивали, анализируя модельные растворы, содержащие по 10 мкг/л определяемых элементов и 500 - 50000 мкг/л Na, Mg, Ca.

Опыты провели для каждого макрокомпонента в отдельности и при их совместном присутствии (рис. 1). Как видно из рисунка, высокие концентрации матричных элементов в пробе приводят к уменьшению аналитического сигнала почти для всех определяемых металлов (кроме K, Fe, Hg) на 5 - 20 %.

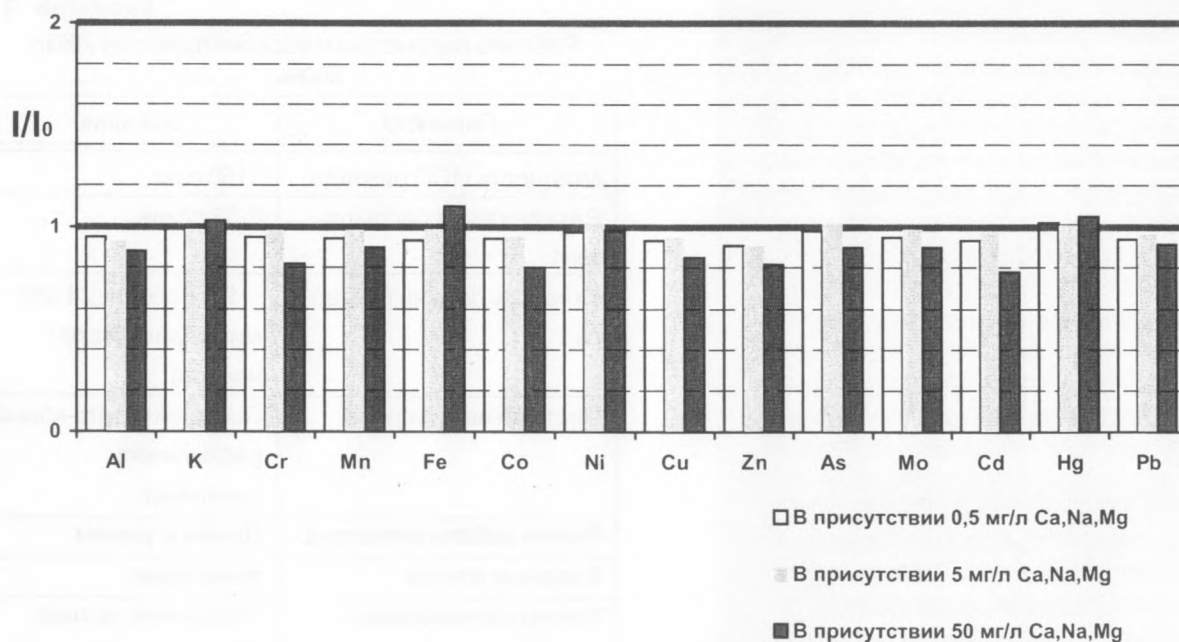


Рис. 1. Совместное влияние кальция, натрия и магния на аналитические сигналы определяемых элементов. I - аналитический сигнал в присутствии матричного компонента; I₀ - аналитический сигнал без матричной составляющей.

Влияние органических веществ, содержащихся в воде, оценили косвенным образом. Пробы воды Верх-Нейвинского пруда (отбор в августе 1997 г. в районе насосно-фильтровальной станции) предварительно обрабатывали смесью окислов азота и озоном в специальном минерализаторе «Апион» и сравнивали величину сигнала в исходной пробе и после разложения органики.

Отчётливой зависимости величины аналитического сигнала от присутствия органической составляющей не выявлено (рис. 2), т.к. погрешность определения (показана на рис. 2 вертикальными отрезками) содержания металлов после минерализации превышала возможный уровень влияния органики.

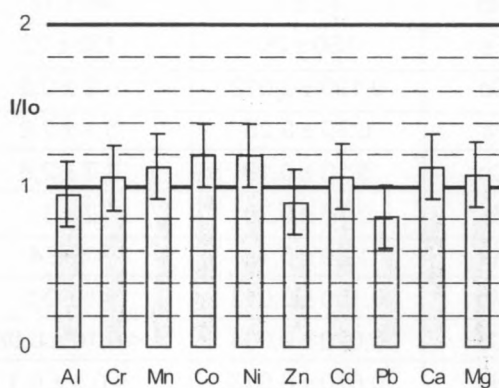


Рис. 2. Влияние органической составляющей природных вод на аналитические сигналы определяемых элементов. I - аналитический сигнал в исходной пробе.; Io - аналитический сигнал в той же пробе природной воды без органической составляющей.

Оценка метрологических характеристик метода. Пределы обнаружения, которые обеспечивает ИСП-МС метод [11], значительно ниже требований, предъявляемых к воде водоёмов рыбохозяйственного назначения [12]. Как было отмечено выше, матричные влияния макрокомпонентов природной воды незначительно сказываются на величине аналитических сигналов, поэтому определяющими факторами в оценке пределов обнаружения данной методики будут величина «холостого» опыта и стандартного отклонения. Для оценки пределов обнаружения на основе деионизованной воды были приготовлены эквивалентные фоновые пробы, содержащие 1 мг/л Na, Mg, Ca. Фоновые сигналы многократно ($n = 10$) измеряли при выбранных оптимальных условиях для каждого определяемого элемента.

Расчёт пределов обнаружения провели по

формуле:

$$C_{\text{мин}} = C_{\text{фон}} + S \cdot 3 \quad (1),$$

где:

$C_{\text{фон}}$ - концентрация элемента в эквивалентной фоновой пробе, мкг/л;

S - стандартное отклонение результатов измерений.

Результаты расчётов приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Пределы обнаружения ИСП-МС метода и требования к воде рыбо-хозяйственных водоёмов.

Элемент	Достижимый предел обнаружения по [10], мкг/л	Экспериментальный предел обнаружения, мкг/л	ПДК для водоёмов рыбо-хоз. назначения, мкг/л
Al	0,006	0,1	-
Cr	0,02	0,05	20
Mn	0,002	0,01	10
Fe	0,4	10	50
Co	0,001	0,002	10
Ni	0,005	0,01	10
Cu	0,003	0,01	1
Zn	0,003	0,1	50
As	0,006	0,1	50
Mo	0,003	0,005	1,2
Cd	0,003	0,005	5
Hg	0,004	0,02	0,1
Pb	0,001	0,006	100

Величину относительного стандартного отклонения S_r оценили по результатам анализа пяти проб воды Верх-Нейвинского пруда. Величины стандартных отклонений и погрешности анализа в сравнении с нормой погрешности на питьевую воду показаны в табл. 4.

Как видно из таблицы, для кальция не удалось уложиться в необходимую норму погрешности. Кальций находится в природных водах в значительных количествах, но его определение ИСП-МС методом представляет трудности из-за наложений спектра аргона. Тем не менее полученные результаты являются лишь оценочными, и никакие специальные параметры для определения кальция не подбирались.

Для количественного определения использовали государственные стандартные образцы растворов металлов (ГСОРМ). Концентрации элементов в рабочих растворах сравнения находились в соотношении, близком к природной воде.

Правильность масс-спектрального определения металлов проверяли сопоставлением результа-

Таблица 4.

Оценочные погрешности измерения ИСП-МС метода при анализе воды Верх-Нейвинского пруда.

Элемент	Относительное стандартное отклонение (S_r)	Относительная случайная погрешность измерения ($\Delta_{исп}$), %	Норма погрешности* $\pm \Delta_n$, %
Na	0,05	5	15
Mg	0,02	4	10
Al	0,15	20	не норм.
K	0,04	5	20
Ca	0,07	15	10
Cr	0,12	14	65
Mn	0,06 *	8	50
Fe	0,14	17	20
Co	0,06	6	50
Ni	0,03	4	50
Cu	0,03	4	50
Zn	0,06	7	50
As	0,05	6	50
Mo	0,08	9	50
Cd	0,20	20	50
Hg	0,17	19	50
Pb	0,05	6	50

* - для вод природных и питьевых, в соответствии с ГОСТ 27384-87.

тов ИСП-МС определения с результатами стандартных атомно-абсорбционных методик (табл.5), а также методом «введено-найденно» (табл.6). Для корректировки мешающего влияния макросостава природной воды применяли внутренний стандарт - родий, концентрация которого во всех пробах составляла 10 мкг/л. Эффективность применения внутреннего стандарта оценивали методом «введено-найденно» (табл.6) Сравнение результатов определения металлов в воде методами ИСП-МС и атомно-абсорбционным показало их сопоставимость между собой.

Выводы

Опробована методика одновременного определения 17 металлов в природных и очищенных сточных водах с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «ELAN 6000».

Исследовано влияние макрокомпонентов проб воды на определение содержания металлов. Показано, что присутствие в анализируемой пробе 50 мкг/л кальция, натрия, магния подавляет аналитиче-

Таблица 5.

Результаты определения металлов в воде различными методами.

Элемент	Концентрация, мкг/л	
	Определено методом ИСП-МС	Определено методом атомной абсорбции
Na	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^3$	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^3$
Mg	$(5,5 \pm 0,2) \times 10^3$	$(5,1 \pm 0,4) \times 10^3$
Al	30 ± 6	34 ± 7
K	$(1,2 \pm 0,6) \times 10^3$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^3$
Ca	$(13 \pm 2) \times 10^3$	$(11 \pm 0,9) \times 10^3$
Cr	$0,49 \pm 0,07$	$< 2 \pm 0,5$
Mn	48 ± 4	44 ± 16
Fe	150 ± 26	136 ± 22
Co	$0,190 \pm 0,012$	$< 2 \pm 0,5$
Ni	$6,70 \pm 0,25$	$5,1 \pm 2,6$
Cu	$5,10 \pm 0,19$	$4,7 \pm 2,8$
Zn	$2,70 \pm 0,20$	2 ± 1
As	$1,89 \pm 0,12$	$< 5 \pm 4$
Mo	$0,150 \pm 0,013$	$< 1 \pm 0,5$
Cd	$0,020 \pm 0,004$	$< 0,10 \pm 0,08$
Hg	$0,070 \pm 0,013$	$< 0,1 \pm 0,1$
Pb	$1,6 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,9$

ские сигналы большинства элементов на 10 - 20 %.

Экспериментально оценены пределы обнаружения определяемых элементов в природных и очищенных сточных водах. Для всех элементов эта величина не превышает 0,1 мкг/л (кроме железа).

Величина относительного стандартного отклонения S_r не превышает 0,20 для ртути, кадмия, хрома, железа и алюминия. Для остальных элементов величина S_r не превышает 0,08.

Проведён сравнительный анализ воды Верх-Нейвинского пруда масс-спектрометрическим (ИСП-МС) и стандартным атомно-абсорбционным методами. Показана хорошая сопоставимость результатов обеих методик.

Показано, что использование внутреннего стандарта (родия) при масс-спектрометрическом (ИСП-МС) определении металлов позволяет скорректировать влияние макрокомпонентов пробы и уменьшить систематическую погрешность анализа.

Таблица 6.

Результаты ИСП-МС определения металлов в воде Верх-Нейвинского пруда по методу «введено-найденно» с использованием внутреннего стандарта.

Элемент	Определено методом ИСП-МС (без внутреннего стандарта)		Определено методом ИСП-МС (с внутренним стандартом)		Концентрация введённой добавки ($C_{\text{введено}}$), мкг/л
	концентрация (C), мкг/л	степень открываемости добавки (K)*, %	концентрация (C), мкг/л	степень открываемости добавки (K)*, %	
Na	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^3$	91	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^3$	97	5×10^3
Mg	$(5,5 \pm 0,2) \times 10^3$	90	$(5,7 \pm 0,2) \times 10^3$	96	5×10^3
Al	30 ± 6	88	25 ± 6	94	10
K	$(1,2 \pm 0,6) \times 10^3$	92	$(1,2 \pm 0,6) \times 10^3$	98	5×10^3
Ca	$(13 \pm 2) \times 10^3$	95	$(13 \pm 2) \times 10^3$	95	5×10^3
Cr	$0,49 \pm 0,07$	89	$0,52 \pm 0,07$	97	10
Mn	48 ± 4	90	49 ± 4	96	10
Fe	150 ± 26	90	160 ± 26	97	5×10^3
Co	$0,19 \pm 0,012$	90	$0,20 \pm 0,012$	97	10
Ni	$6,7 \pm 0,25$	90	$6,9 \pm 0,25$	96	10
Cu	$5,1 \pm 0,19$	89	$5,1 \pm 0,19$	95	10
Zn	$2,7 \pm 0,20$	88	$2,5 \pm 0,20$	93	10
As	$1,9 \pm 0,12$	91	$1,9 \pm 0,12$	97	10
Mo	$0,15 \pm 0,013$	91	$0,17 \pm 0,013$	98	10
Cd	$0,020 \pm 0,004$	90	$0,030 \pm 0,004$	97	10
Hg	$0,070 \pm 0,013$	94	$0,040 \pm 0,013$	102	1
Pb	$1,6 \pm 0,1$	95	$1,7 \pm 0,1$	102	10

* - $K = \frac{C_{\text{найденно}} - C}{C_{\text{введено}}} \times 100\%$, где $C_{\text{найденно}}$ – найденная (измеренная) концентрация элемента в пробе после введения добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Предельно допустимые сбросы (ПДС). Утверждён Свердлов.Обл.Ком.Природы 24.02.95.
2. НДП 20.1:2:3.19-95. Методика выполнения измерений концентраций бериллия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома в питьевых, природных и сточных водах. Аналитический центр контроля качества воды АОЗТ «Роса», Москва, 1995.
3. Стандарт предприятия (СТП) № 16 (соответствует НДП 20.1:2:3.19-95). Методика выполнения измерений концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра в питьевых, природных и сточных водах. Аналитический центр контроля качества воды АОЗТ «Роса», Москва, 1995.
4. Стандарт предприятия (СТП) № 16 (соответствует НДП 20.1:2:3.19-95). Методика выполнения измерений концентраций магния, кальция и стронция в питьевых, природных и сточных водах. Аналитический центр контроля качества воды АОЗТ «Роса», Москва, 1995.
5. Method 200.8. Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry. Methods for the determination of metals in environmental samples, suppl. I, U.S. EPA/600/R-94111/ Arlington, VA: National Technical Information Service, 1994.
6. Wolf R, Denoyer E, Grosser Z. EPA Method 200.8 for the analysis of drinking waters. //Application note ENVA-300A. Norwalk, CT: The Perkin-Elmer Corp., 1996.
7. Yoko Kishi, Shuzo Nagoaka. The determination of Trace Elements in Riverine Water by ICP-MS.//ICP-MS Application Brief No.4. Hewlett Packard Company, Analytical Marketing Center Wilmington, 1994.
8. Yoko Kishi, Michiko Matsuda. The determination of Trace Elements in Drinking Water by ICP-MS.//ICP-MS Application Brief No.2. Hewlett Packard Company, Analytical Marketing Center Wilmington, 1994.
9. Bakowska E. Determination of Mercury in Drinking Water Samples by ICP-MC using EPA Methods 200.8.// Application Note. Hewlett Packard Company, Analytical Marketing Center Wilmington, 1994.
10. Stagg L. King and Philip N. Froelich. Measurement of Li, Co, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba and U in Sea Water and Sediment Pore Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.//ICP Information Newsletter. V. 23, №2, July 1997.
11. ELAN 6000 ICP Mass Spectrometer Software and Hardware Guide, available from Perkin-Elmer Sciex Instruments. 761 Main Avenue, Norwalk CT 06859-0204.
12. Обобщённый перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) для воды рыбохозяйственных водоёмов №12-04-11 от 09.06.90.
13. Липунов И.Н. Основы химии и микробиологии природных и сточных вод //Урал. гос. лесотехн. акад.: Учебное пособие. Екатеринбург, 1995. 212 с.